



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 523 485 A1**

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

Anmeldenummer: **92111371.8**

Int. Cl.<sup>5</sup>: **C08G 14/10**

Anmeldetag: **04.07.92**

Priorität: **12.07.91 DE 4123050**

Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**20.01.93 Patentblatt 93/03**

Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE**

Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**  
**Carl-Bosch-Strasse 38**  
**W-6700 Ludwigshafen(DE)**

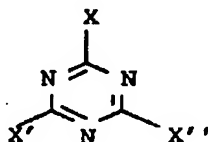
Erfinder: **Weiser, Jürgen, Dr.**  
**Edelsteinstrasse 10**  
**W-6905 Schriesheim(DE)**  
Erfinder: **Reuther, Wolfgang, Dr.**  
**Am Pferchelhang 16**

**W-6900 Heidelberg(DE)**  
Erfinder: **Fikentscher, Rolf, Dr.**  
**Von-Stephan-Strasse 27**  
**W-6700 Ludwigshafen(DE)**  
Erfinder: **Fath, Wolfgang, Dr.**  
**Elisabeth-Kulmann-Strasse 3**  
**W-6945 Hirschberg(DE)**  
Erfinder: **Berbner, Heinz**  
**Im Klängenacker 9**  
**W-6942 Moerlenbach(DE)**  
Erfinder: **Zettler, Hans Dieter**  
**Büchelhaube 23**  
**W-6718 Grünstadt(DE)**  
Erfinder: **Völker, Heinz, Dr.**  
**Wooogstrasse 37**  
**W-6703 Limburgerhof(DE)**

**Modifizierte Melamin-Formaldehyd-Harze.**

Kondensationsprodukte, erhältlich durch Kondensation eines Gemisches, enthaltend als wesentliche Komponenten

- (A) 90 bis 99,9 Mol-% eines Gemisches bestehend im wesentlichen aus  
(a) 30 bis 99 Mol-% Melamin und  
(b) 1 bis 70 Mol-% eines substituierten Melamins der allgemeinen Formel I



in der X, X' und X'' ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus -NH<sub>2</sub>, -NHR und -NRR', und X, X' und X'' nicht gleichzeitig -NH<sub>2</sub> sind, und R und R' ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Hydroxy-C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-alkyl, Hydroxy-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl-(oxa-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)<sub>n</sub>, mit n = 1 bis 5, und Amino-C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-alkyl, oder Mischungen von Melaminen I, und

(B) 0,1 bis 10 Mol-%, bezogen auf (A) und (B), unsubstituierten oder mit Resten, ausgewählt aus der Gruppe aus C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl und Hydroxy, substituierten Phenolen, mit zwei oder drei Phenolgruppen substituierten C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkanen, Di(hydroxyphenyl)sulfone oder Mischungen dieser Phenole, mit Formaldehyd oder Formaldehyd-liefernden Verbindungen, wobei das Molverhältnis von Melaminen zu Formaldehyd im Bereich von 1:1,15 bis 1:4,5 liegt.

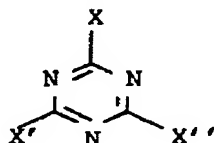
EP 0 523 485 A1

Die Erfindung betrifft Kondensationsprodukte, erhältlich durch Kondensation eines Gemisches, enthaltend als wesentliche Komponenten

(A) 90 bis 99,9 Mol-% eines Gemisches bestehend im wesentlichen aus

(a) 30 bis 99 Mol-% Melamin und

(b) 1 bis 70 Mol-% eines substituierten Melamins der allgemeinen Formel I



I

in der X, X' und X'' ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus -NH<sub>2</sub>, -NHR und -NRR', und X, X' und X'' nicht gleichzeitig -NH<sub>2</sub> sind, und R und R' ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Hydroxy-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl-, Hydroxy-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl-(oxa-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)<sub>n</sub>, mit n = 1 bis 5, und Amino-C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-alkyl, oder Mischungen von Melaminen I, und

(B) 0,1 bis 10 Mol-%, bezogen auf (A) und (B), unsubstituierten oder mit Resten, ausgewählt aus der Gruppe aus C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl und Hydroxy, substituierten Phenolen, mit zwei oder drei Phenolgruppen substituierten C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkanen, Di(hydroxyphenyl)sulfone oder Mischungen dieser Phenole,

mit

Formaldehyd oder Formaldehyd-liefernden Verbindungen, wobei das Molverhältnis von Melaminen zu Formaldehyd im Bereich von 1:1,15 bis 1:4,5 liegt.

Ferner betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung dieser Kondensationsprodukte, deren Verwendung zur Herstellung von Fasern und Schaumstoffen und Formkörper, erhältlich aus diesen Produkten.

In der DE-PS 20 20 481 wird ein aminoplastischer Holzleim beschrieben, der aus Melamin oder einer Mischung aus Melamin und Harnstoff, Formaldehyd und 5 bis 20 Mol-% eines Phenols aufgebaut ist.

Des weiteren sind aus den DE-A 29 15 457, DE-A 23 64 091, EP-A 221 330 und EP-A 408 947 Formkörper wie Schaumstoffe und Fasern aus Melamin-Formaldehyd-Kondensationsharzen bekannt, in denen Melamin ganz oder teilweise durch substituierte Melamine wie hydroxyalkylsubstituierte oder hydroxyalkyl-oxa-alkylsubstituierte Melamine ersetzt ist.

Nachteilig an den bisher bekannten Melamin-Formaldehyd-Harzen ist ihre unzureichende Hydrolysestabilität verbunden mit der Abgabe von Formaldehyd in unerwünscht hohen Mengen.

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte bereitzustellen, die in ausgehärteter Form die oben genannten Nachteile nicht aufweisen.

Demgemäß wurden die eingangs definierten Kondensationsprodukte gefunden.

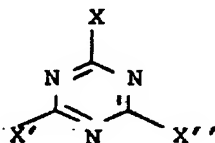
Außerdem wurden ein Verfahren zur Herstellung dieser Kondensationsprodukte, deren Verwendung zur Herstellung von Fasern und Schaumstoffen sowie Formkörper, erhältlich aus diesen Produkten, gefunden.

Die erfindungsgemäßen Melamin-Harze enthalten als Monomerbaustein (A) 90 bis 99,9 Mol-% eines Gemisches bestehend im wesentlichen aus 30 bis 99, bevorzugt 50 bis 99, besonders bevorzugt 85 bis 95 Mol-% Melamin und 1 bis 70, bevorzugt 1 bis 50, besonders bevorzugt 5 bis 15 Mol-% eines substituierten Melamins I oder Mischungen substituiert Melamine I.

Als weiteren Monomerbaustein (B) enthalten die Melamin-Harze 0,1 bis 10 Mol-%, bezogen auf die Gesamtanzahl an Monomerbausteinen (A) und (B), eines Phenols oder eines Gemisches von Phenolen.

Die erfindungsgemäßen Kondensationsprodukte sind erhältlich durch Umsetzung der Komponenten (A) und (B) mit Formaldehyd oder Formaldehydliefernden Verbindungen, wobei das Molverhältnis von Melaminen zu Formaldehyd im Bereich von 1:1,15 bis 1:4,5, bevorzugt von 1:1,8 bis 1:3,0 liegt.

Als substituierte Melamine der allgemeinen Formel I



I

kommen solche in Betracht, in denen X, X' und X'' ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus -NH<sub>2</sub>, -NHR und -NRR', wobei X, X' und X'' nicht gleichzeitig -NH<sub>2</sub> sind, und R und R' ausgewählt sind aus der

Gruppe bestehend aus Hydroxy-C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-alkyl, Hydroxy-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl-(oxa-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)<sub>n</sub>, mit n = 1 bis 5, und Amino-C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-alkyl.

Als Hydroxy-C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-alkyl-Gruppen wählt man bevorzugt Hydroxy-C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl wie 2-Hydroxyethyl, 3-Hydroxy-n-propyl, 2-Hydroxyisopropyl, 4-Hydroxy-n-butyl, 5-Hydroxy-n-pentyl, 6-Hydroxy-n-hexyl, 3-Hydroxy-2,2-dimethylpropyl, bevorzugt Hydroxy-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl wie 2-Hydroxyethyl, 3-Hydroxy-n-propyl, 2-Hydroxyisopropyl und 4-Hydroxy-n-butyl, besonders bevorzugt 2-Hydroxyethyl und 2-Hydroxyisopropyl.

Als Hydroxy-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl-(oxa-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)<sub>n</sub>-Gruppen wählt man bevorzugt solche mit n = 1 bis 4, besonders bevorzugt solche mit n = 1 oder 2 wie 5-Hydroxy-3-oxa-pentyl, 5-Hydroxy-3-oxa-2,5-dimethyl-pentyl, 5-Hydroxy-3-oxa-1,4-dimethyl-pentyl, 5-Hydroxy-3-oxa-1,2,4,5-tetramethyl-pentyl, 8-Hydroxy-3,6-dioxa-octyl.

Als Amino-C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-alkyl-Gruppen kommen bevorzugt Amino-C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl-Gruppen wie 2-Aminoethyl, 3-Aminopropyl, 4-Aminobutyl, 5-Aminopentyl, 6-Aminohexyl, 7-Aminoheptyl sowie 8-Aminooctyl, besonders bevorzugt 2-Aminoethyl und 6-Aminohexyl, ganz besonders bevorzugt 6-Aminohexyl, in Betracht.

Für die Erfindung besonders geeignete substituierte Melamine sind folgende Verbindungen: 2-Hydroxyethylamino-1,3,5-triazine wie 2-Hydroxyethylamino-1,3,5-triazin, 2,4-Di-(2-hydroxyethylamino)-1,3,5-triazin, 2,4,6-Tris-(2-hydroxyethylamino)-1,3,5-triazin, 2-Hydroxyisopropylamino-1,3,5-triazine wie 2-(2-Hydroxyisopropylamino)-1,3,5-triazin, 2,4-Di-(2-hydroxyisopropylamino)-1,3,5-triazin, 2,4,6-Tris-(2-hydroxyisopropylamino)-1,3,5-triazin, 5-Hydroxy-3-oxa-pentylamino-1,3,5-triazine wie 2-(5-Hydroxy-3-oxa-pentylamino)-1,3,5-triazin, 2,4-Di-(5-Hydroxy-3-oxa-pentylamino)-1,3,5-triazin, 2,4,6-Tris-(5-Hydroxy-3-oxa-pentylamino)-1,3,5-triazin sowie 6-Aminohexylamino-1,3,5-triazine wie 2-(6-Aminohexylamino-pentylamino)-1,3,5-triazin, 2,4-Di-(6-Aminohexylamino)-1,3,5-triazin, 2,4,6-Tris-(6-Amino-hexylamino)-1,3,5-triazin oder Gemische dieser Verbindungen, beispielsweise ein Gemisch aus 10 Mol-% 2-(5-Hydroxy-3-oxa-pentylamino)-1,3,5-triazin, 50 Mol-% 2,4-Di-(5-Hydroxy-3-oxa-pentylamino)-1,3,5-triazin und 40 Mol-% 2,4,6-Tris-(5-Hydroxy-3-oxa-pentylamino)-1,3,5-triazin.

Als Phenole (B) eignen sich ein oder zwei Hydroxygruppen enthaltende Phenole wie unsubstituierte oder mit Resten, ausgewählt aus der Gruppe aus C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl und Hydroxy, substituierte Phenole sowie mit zwei oder drei Phenolgruppen substituierte C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkane, Di(hydroxyphenyl)sulfone oder Mischungen dieser Phenole.

Als bevorzugte Phenole kommen in Betracht Phenol, 4-Methyl-phenol, 4-tert.-Butyl-phenol, 4-n-Octyl-phenol, 4-n-Nonyl-phenol, Brenzcatechin, Resorcin, Hydrochinon, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon, besonders bevorzugt Phenol, Resorcin und 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan.

Formaldehyd setzt man in der Regel als wäßrige Lösung mit einer Konzentration von zum Beispiel 40 bis 50 Gew.-% oder in Form von bei der Umsetzung mit (A) und (B) Formaldehyd liefernden Verbindungen, beispielsweise als oligomeren oder polymeren Formaldehyd in fester Form wie Paraformaldehyd, 1,3,5-Trioxan oder 1,3,5,7-Tetroxocan ein.

Für die Herstellung von Fasern verwendet man zweckmäßig 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 15 und insbesondere 7 bis 12 Mol-% des substituierten Melamins sowie 0,1 bis 9,5, bevorzugt 1 bis 5 Mol-% eines der oben angeführten Phenole oder Mischungen derselben.

Für die Herstellung von Schaumstoffen verwendet man zweckmäßig 0,5 bis 20, vorzugsweise 1 bis 10 und insbesondere 1,5 bis 5 Mol-% des substituierten Melamins oder Mischungen von substituierten Melaminen sowie 0,1 bis 5, bevorzugt 1 bis 3 Mol-% eines der oben angeführten Phenole oder Mischungen davon.

Zur Herstellung der Harze polykondensiert man Melamin, substituiertes Melamin und Phenol zusammen mit Formaldehyd bzw. Formaldehyd-liefernden Verbindungen. Man kann dabei alle Komponenten gleich zu Beginn vorlegen oder man kann sie portionsweise und sukzessive zu Reaktion bringen und den dabei gebildeten Vorkondensaten nachträglich weiteres Melamin, substituiertes Melamin oder Phenol zufügen.

Die Polykondensation führt man in der Regel in an sich bekannter Weise durch (s. EP-A 355 760, Houben-Weyl, Bd.14/2, S.357 ff).

Die Reaktionstemperaturen wählt man dabei im allgemeinen in einem Bereich von 20 bis 150, bevorzugt von 40 bis 140°C.

Der Reaktionsdruck ist in der Regel unkritisch. Man arbeitet im allgemeinen in einem Bereich von 100 bis 500 kPa, bevorzugt 100 bis 300 kPa.

Man kann die Reaktion mit oder ohne Lösungsmittel durchführen. In der Regel setzt man beim Einsatz von wäßriger Formaldehydlösung kein Lösungsmittel zu. Bei Verwendung von Formaldehyd gebunden in fester Form wählt man als Lösungsmittel üblicherweise Wasser, wobei die verwendete Menge in der Regel im Bereich von 5 bis 40, bevorzugt von 15 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an eingesetzten Monomeren, liegt.

Ferner führt man die Polykondensation im allgemeinen in einem pH-Bereich oberhalb von 7 aus.

Bevorzugt ist der pH-Bereich von 7,5 bis 10,0, besonders bevorzugt von 8 bis 10.

Des weiteren kann man dem Reaktionsgemisch geringe Mengen üblicher Zusätze wie Alkalimetallsulfiten, z.B. Natriumdisulfit und Natriumsulfit, Alkalimetallformiaten, z.B. Natriumformiat, Alkalimetallcitrate, z.B. Natriumcitrat, Phosphate, Polyphosphate, Harnstoff, Dicyandiamid oder Cyanamid hinzufügen. Man kann sie als reine Einzelverbindungen oder als Mischungen untereinander jeweils in Substanz oder als wäßrige Lösungen vor, während oder nach der Kondensationsreaktion zusetzen.

Andere Modifizierungsmittel sind Amine sowie Aminoalkohole wie Diethylamin, Ethanolamin, Diethanolamin oder 2-Diethylaminoethanol.

Als weitere Zusatzstoffe kommen Füllstoffe, Emulgatoren oder Treibmittel in Betracht.

Als Füllstoffe kann man beispielsweise faser- oder pulverförmige anorganische Verstärkungsmittel oder Füllstoffe wie Glasfasern, Metallpulver, Metallsalze oder Silikate, z.B. Kaolin, Talkum, Schwespat, Quarz oder Kreide, ferner Pigmente und Farbstoffe einsetzen. Als Emulgatoren verwendet man in der Regel die üblichen nichtionogenen, anionenaktiven oder kationaktiven organischen Verbindungen mit langkettigen Alkylresten. Bei der Verarbeitung der nicht ausgehärteten Harze zu Schäumen kann man als Treibmittel beispielsweise Pentan einsetzen.

Die Polykondensation kann man diskontinuierlich oder kontinuierlich, beispielsweise in einem Extruder (s. EP-A 355 760), nach an sich bekannten Methoden durchführen.

Die Herstellung von Formkörpern durch Härtung der erfindungsgemäßen Kondensationsprodukte erfolgt in üblicher Weise durch Zusatz von geringen Mengen an Säuren wie Ameisensäure, Schwefelsäure oder Ammoniumchlorid.

Schaumstoffe können hergestellt werden, in dem man eine wäßrige Lösung oder Dispersion, welche das noch nicht ausgehärtete Kondensat, einen Emulgator, ein Treibmittel und einen Härter, sowie gegebenenfalls übliche Zusatzstoffe, wie oben aufgeführt, enthält, verschäumt und anschließend den Schaum aushärtet. Ein solches Verfahren ist in der DE-A 29 15 457 eingehend beschrieben.

Zur Herstellung von Fasern verspinnt man in der Regel das erfindungsgemäße Melamin-Harz in an sich bekannter Weise beispielsweise nach Zusatz eines Härters bei Raumtemperatur in einer Rotationsspinnapparatur und härtet anschließend die Rohfasern in einer erhitzten Atmosphäre aus, oder man verspinnt in einer erhitzten Atmosphäre, verdampft dabei gleichzeitig das als Lösungsmittel dienende Wasser und härtet das Kondensat aus. Ein solches Verfahren ist in der DE-A 23 64 091 eingehend beschrieben.

Die erfindungsgemäßen Kondensationsprodukte, insbesondere daraus hergestellte Schäume und Fasern, zeichnen sich gegenüber dem Stand der Technik durch eine verbesserte Hydrolysestabilität und eine reduzierte Formaldehyd-Emission aus. Die erfindungsgemäßen Fasern kann man als solche oder in Form von Mischungen, beispielsweise mit anderen natürlichen oder synthetischen Fasern, verwenden. Man kann sie zur Herstellung von Geweben, Gewirken und Vliesen, beispielsweise zur Herstellung von feuerfesten Anzügen, einsetzen.

#### Beispiele

Die nach den jeweiligen Kondensationsreaktionen erhaltenen erfindungsgemäßen Harzmassen wurden mit jeweils 2 Gew.-% (bezogen auf das Gesamtgewicht) einer 35 gew.-%igen Ameisensäure als Härter versetzt und dann bei 30 °C durch eine Rotationsspinnapparatur mit einem Düsendurchmesser von 500 µm gedrückt. Die so erhaltenen Rohfasern wurden anschließend während 1,5 h auf 230 °C erhitzt. Dabei fielen Fasern mit einem Durchmesser von 5 bis 50 µm und einer Länge von 1 bis 200 cm an.

Die in den Beispielen angegebenen Viskositätswerte wurden mit einem Kegel/Platte-Viskosimeter (Fa. Epprecht Instruments + Controls, Meßkegel "Typ D") bei einem Schergefälle von 20 sec<sup>-1</sup> bei einer Temperatur von 20 °C bestimmt.

Die Formaldehyd-Emission wurde nach der Testmethode 112 - 1978 der American Association of Textile Chemists and Colorists (AATCC) bestimmt.

Hierbei wurden jeweils eine genau abgewogene Menge an Produkt (ca. 1 g) in einer Glasfritte in einem geschlossenen Gefäß, das 50 ml Wasser enthielt, so angeordnet, daß die Probe mit dem Wasser nicht in direkte Berührung kam. Danach wurden die Probengefäße während 20 h auf eine Temperatur von 49 ± 1 °C erhitzt. Dann wurde jeweils während ca. 90 min auf Raumtemperatur abkühlen gelassen, die Proben aus den Gefäßen entnommen und das jeweilige Probengefäß geschüttelt. Anschließend wurden jeweils 1 ml der Probenlösung mit 10 ml einer wäßrigen Reagenzlösung enthaltend 1,5 g Ammoniumacetat, 0,03 ml Eisessig und 0,02 ml Acetylaceton versetzt und 7 min bei 58 °C im Wasserbad erhitzt. Hierbei bildeten sich je nach Formaldehyd-Gehalt mehr oder weniger gelb gefärbte Lösungen, deren Extinktionen nach dem Abkühlen (ca. 30 min) bei 412 nm in einem Spektralphotometer gemessen wurden.

Vor Beginn der Messung wurde der Nullpunkt des Photometers mit einer Blindprobe (10 ml Reagenzlö-

sung + 1 ml dest. Wasser) eingestellt.

Zur Bestimmung des Formaldehyd-Gehaltes wurde mit Hilfe von Standardlösungen, die einen definierten Gehalt an Formaldehyd aufwiesen und deren Extinktionen nach der oben beschriebenen Methode ermittelt wurden, eine Eichkurve erstellt, aus der sich dann bei gegebenem Extinktionswert die Konzentration an Formaldehyd ermitteln ließ.

Zur Prüfung der Hydrolysebeständigkeit wurden jeweils ca. 3 g Fasern für 24 h in 1 l Wasser zum Rückfluß erhitzt. Danach wurden die Fasern bei 90°C im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

#### 10 Beispiel 1

##### (a) Melamin-Harz ohne Phenol (Vergleichsbeispiel)

1262,8 g (10,01 mol) Melamin, 456,5 g einer 80 gew.-%igen, wäßrigen Lösung eines Isomerengemisches aus 10 Mol-% 5-Hydroxy-3-oxa-pentylamino-1,3,5-triazin, 50 Mol-% Di-(5-Hydroxy-3-oxa-pentylamino)-1,3,5-triazin und 40 Mol-% Tris-(5-Hydroxy-3-oxa-pentylamino)-1,3,5-triazin ("HOM") (1,11 mol), 86,6 g Dicyanamid und 70,0 g Natriumdisulfit wurden mit 553,1 g Paraformaldehyd und 5,0 g 2-Diethylamino-ethanol und 896,3 g einer 40 gew.-%igen, wäßrigen Formaldehyd-Lösung gemischt und kontinuierlich in einem Extruder (Werner&Pfleiderer, ZHS 130) bei einer Temperatur von 120°C auf eine Viskosität von 500 Pa·sec kondensiert. Die Bestimmung der Formaldehyd-Emission und des Gewichtsverlustes ergab folgende Werte:

|                               |           |
|-------------------------------|-----------|
| Formaldehydemission:          | 2500 ppm  |
| Gew.-Verlust durch Hydrolyse: | 80 Gew.-% |

##### (b) Melamin-Harz mit 5,0 Mol-% Phenol

1286,5 g (10,20 mol) Melamin, 486 g einer 80 gew.-%igen, wäßrigen Lösung von HOM (1,18 mol), 93,8 g Dicyandiamid, 75,3 g Natriumdisulfit und 56,5 g (0,60 mol) Phenol wurden zusammen mit 600,4 g Paraformaldehyd, 5,3 g 2-Diethylamino-ethanol und 967,2 g einer 40 gew.-% wäßrigen Formaldehydlösung gemischt. Die Reaktionsmischung wurde dann solange zum Rückfluß erhitzt, bis sie eine Viskosität von 500 Pa·sec aufwies. Die Bestimmung der Formaldehyd-Emission und des Gewichtsverlustes ergab folgende Werte:

|                               |           |
|-------------------------------|-----------|
| Formaldehydemission:          | 1700 ppm  |
| Gew.-Verlust durch Hydrolyse: | 30 Gew.-% |

#### Beispiel 2

##### (a) Melamin-Harz ohne Phenol (Vergleich)

1362,2 g (10,81 mol) Melamin, 486,0 g einer 80 gew.-%igen, wäßrigen Lösung von HOM (1,18 mol), 93,8 g Dicyanamid und 37,7 g Natriumdisulfit wurden mit 603,4 Paraformaldehyd, 5,3 g 2-Diethylamino-ethanol und 956,0 g einer 40 gew.-%igen, wäßrigen Formaldehydlösung gemischt. Die Reaktionsmischung wurde dann solange zum Rückfluß erhitzt, bis sie eine Viskosität von 500 Pa·sec aufwies. Die Bestimmung der Formaldehyd-Emission und des Gewichtsverlustes ergab folgende Werte:

|                               |           |
|-------------------------------|-----------|
| Formaldehydemission:          | 2380 ppm  |
| Gew.-Verlust durch Hydrolyse: | 56 Gew.-% |

##### (b) Melamin-Harz mit 10 Mol-% Phenol

1292,8 g (10,26 mol) Melamin, 407,4 g einer 80 gew.-%igen, wäßrigen Lösung von HOM (0,99 mol), 98,0 g Dicyandiamid, 35,8 g Natriumdisulfit und 107,3 g (1,14 mol) Phenol wurden zusammen mit 554,5 g Paraformaldehyd, 5,0 g 2-Diethylamino-ethanol und 958,5 g einer 40 gew.-% wäßrigen Formaldehydlösung gemischt. Die Reaktionsmischung wurde dann solange zum Rückfluß erhitzt, bis sie eine Viskosität von 500 Pa·sec aufwies. Die Bestimmung der Formaldehyd-Emission und des Gewichtsverlustes ergab folgende Werte:

|                               |           |
|-------------------------------|-----------|
| Formaldehydemission:          | 1180 ppm  |
| Gew.-Verlust durch Hydrolyse: | 28 Gew.-% |

Beispiel 3

(a) Melamin-Harz ohne Phenol (Vergleich)

1769 g (14,03 mol) Melamin und 618 g einer 80 gew.-%igen, wäßrigen Lösung von HOM (1,50 mol) wurden mit 557,7 g Paraformaldehyd, 6,9 g 2-Diethylamino-ethanol und 1063 g einer 40 gew.-%igen, wäßrigen Formaldehydlösung gemischt. Die Reaktionsmischung wurde dann solange zum Rückfluß erhitzt, bis sie eine Viskosität von 500 Pa<sup>a</sup>sec aufwies. Die Bestimmung der Formaldehyd-Emission und des Gewichtsverlustes ergab folgende Werte:

|                               |           |
|-------------------------------|-----------|
| Formaldehydemission:          | 675 ppm   |
| Gew.-Verlust durch Hydrolyse: | 14 Gew.-% |

(b) Melamin-Harz mit 3 Mol-% Phenol

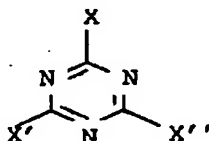
1791,7 g (14,22 mol) Melamin und 626,1 g einer 80 gew.-%igen, wäßrigen Lösung von HOM (1,52 mol) und 44,6 g (0,47 mol) Phenol wurden zusammen mit 557,9 g Paraformaldehyd, 7,0 g 2-Diethylamino-ethanol und 1093,9 g einer 40 gew.-% wäßrigen Formaldehydlösung gemischt. Die Reaktionsmischung wurde dann solange zum Rückfluß erhitzt, bis sie eine Viskosität von 500 Pa<sup>a</sup>sec aufwies. Die Bestimmung der Formaldehyd-Emission und des Gewichtsverlustes ergab folgende Werte:

|                               |           |
|-------------------------------|-----------|
| Formaldehydemission:          | 430 ppm   |
| Gew.-Verlust durch Hydrolyse: | 10 Gew.-% |

Patentansprüche

1. Kondensationsprodukte, erhältlich durch Kondensation eines Gemisches, enthaltend als wesentliche Komponenten

- (A) 90 bis 99,9 Mol-% eines Gemisches bestehend im wesentlichen aus  
 (a) 30 bis 99 Mol-% Melamin und  
 (b) 1 bis 70 Mol-% eines substituierten Melamins der allgemeinen Formel I



in der X, X' und X'' ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus -NH<sub>2</sub>, -NHR und -NRR', und X, X' und X'' nicht gleichzeitig -NH<sub>2</sub> sind, und R und R' ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Hydroxy-C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-alkyl, Hydroxy-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl-(oxa-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)<sub>n</sub>, mit n = 1 bis 5; und Amino-C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-alkyl, oder Mischungen von Melaminen I, und  
 (B) 0,1 bis 10 Mol-%, bezogen auf (A) und (B), unsubstituierten oder mit Resten, ausgewählt aus der Gruppe aus C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>-Alkyl und Hydroxy, substituierten Phenolen, mit zwei oder drei Phenolgruppen substituierten C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkanen, Di(hydroxyphenyl)sulfone oder Mischungen dieser Phenole,

mit

Formaldehyd oder Formaldehyd-liefernden Verbindungen, wobei das Molverhältnis von Melaminen zu Formaldehyd im Bereich von 1:1,15 bis 1:4,5 liegt.

2. Kondensationsprodukte nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als substituiertes Melamin 2-Hydroxyethylamino-1,3,5-triazine, 2-Hydroxyisopropylamino-1,3,5-triazine, 5-Hydroxy-3-oxapentylamino-1,3,5-triazine oder 6-Amino-hexylamino-1,3,5-triazine einsetzt.
3. Kondensationsprodukte nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Phenol, ausgewählt aus der Gruppe aus Phenol, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan und Resorcin, einsetzt.
4. Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Komponenten (A) und (B) mit Formaldehyd oder Formaldehyd-liefernden Verbindungen bei 20 bis 150°C und Drücken von 100 bis 500 kPa in Masse oder in einem Lösungsmittel kondensiert.
5. Verwendung der Kondensationsprodukte gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von Formkörpern, insbesondere Fasern und Schaumstoffe.
6. Formkörper, erhältlich aus Kondensationsprodukten, gemäß Anspruch 1.

BEST AVAILABLE COPY



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 11 1371

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE  |   |   |   |
|---|---|---|---|
| Kategorie   | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betrifft<br>Anspruch  | KLASSIFIKATION DER<br>ANMELDUNG (Int. Cl.5) |
| X   | File supplier PAJ/JPO & JP-A-56049716<br>(Matsushita Electric) 6/5 81 *abstract*    | 1-6   | C08G14/10                                   |
| Y   | GB-A-2 203 746 (WESTINGHOUSE)<br>* Seite 8; Anspruch 1 *                            | 1-6   |   |
| Y<br>D  | US-A-4 088 620 (NIHONGI ET AL.)<br>& DE-A-2 364 091<br>* Ansprüche 1,10 *           | 1-6   |   |
| A,D   | EP-A-0 221 330 (BASF)<br>* Ansprüche 1,3 *  | 1   |   |
|   |   |   | RECHERCHIERTE<br>SACHGEBIETE (Int. Cl.5)    |
|   |   |   | C08G<br>C08J                                |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt   |   |   |   |
| Recherchenamt<br>DEN HAAG   |   | Abgeschlossen der Recherche<br>24 NOVEMBER 1992   |   |
|   |   | Prüfer<br>LENTZ J.C.  |   |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE   |   |   |   |
| X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet<br>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer<br>anderen Veröffentlichung derselben Kategorie<br>A : technologischer Hintergrund<br>O : mündliche Offenbarung<br>P : Zwischenliteratur |   | T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze<br>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder<br>nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument<br>L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument<br>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes<br>Dokument |   |



# United States Patent [19]

Weiser et al.

US005322915A

[11] Patent Number: 5,322,915

[45] Date of Patent: Jun. 21, 1994

[54] MODIFIED MELAMINE-FORMALDEHYDE RESINS

[75] Inventors: Juergen Weiser, Schriesheim; Wolfgang Reuther, Heidelberg; Rolf Fikentscher, Ludwigshafen; Wolfgang Fath, Hirschberg; Heinz Berbner, Moerlenbach; Hans D. Zettler, Gruenstadt; Heinz Voelker, Limburgerhof, all of Fed. Rep. of Germany

[73] Assignee: BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, Fed. Rep. of Germany

[21] Appl. No.: 910,382

[22] Filed: Jul. 8, 1992

[30] Foreign Application Priority Data

Jul. 12, 1991 [DE] Fed. Rep. of Germany ..... 4123050

[51] Int. Cl.<sup>5</sup> ..... C08G 14/10

[52] U.S. Cl. .... 528/163; 528/129; 528/230; 528/252; 528/254

[58] Field of Search ..... 528/129, 163, 230, 252, 528/254

## [56] References Cited

### U.S. PATENT DOCUMENTS

|           |        |                |            |
|-----------|--------|----------------|------------|
| 3,093,600 | 6/1963 | Spencer et al. | 521/187    |
| 3,734,918 | 5/1973 | Mayer et al.   | 524/841    |
| 4,088,620 | 5/1978 | Nihongi et al. | 524/503    |
| 4,165,413 | 8/1979 | Sefton et al.  | 521/128    |
| 4,334,971 | 6/1982 | Mahnke et al.  | 204/159.21 |
| 4,424,261 | 1/1984 | Keeling et al. | 428/530    |
| 4,511,678 | 4/1985 | Mahnke et al.  | 521/52     |
| 4,540,717 | 9/1985 | Mahnke et al.  | 521/52     |
| 4,591,613 | 5/1986 | Karam et al.   | 524/597    |
| 4,996,289 | 2/1991 | Berbner et al. | 528/230    |
| 5,084,488 | 1/1992 | Weiser et al.  | 521/187    |

### FOREIGN PATENT DOCUMENTS

|         |        |                      |
|---------|--------|----------------------|
| 221330  | 9/1986 | European Pat. Off.   |
| 355760  | 8/1989 | European Pat. Off.   |
| 408947  | 6/1990 | European Pat. Off.   |
| 2020481 | 4/1970 | Fed. Rep. of Germany |
| 2364091 | 7/1976 | Fed. Rep. of Germany |

2915457 10/1980 Fed. Rep. of Germany  
2203746 10/1988 United Kingdom

## OTHER PUBLICATIONS

File Supplier PAJ/JPO (Abstract of JP-A 56049716, May 6, 1981).

Primary Examiner—Samuel A. Acquah  
Attorney, Agent, or Firm—Keil & Weinkauff

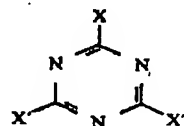
## [57] ABSTRACT

A condensation polymer, obtainable by condensation of a mixture containing, as chief components,

(A) from 90 to 99.9% molar of a mixture substantially consisting of

(a) from 30 to 99% molar of melamine and

(b) from 1 to 70% molar of a substituted melamine of the general formula I



(I)

in which X, X', and X'' are selected from the group consisting of —NH<sub>2</sub>, —NHR, and —NRR', and only one or two of X, X', and X'' denote(s) —NH<sub>2</sub>, and R and R' are selected from the group consisting of hydroxy-C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-alkyl, hydroxy-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl-(oxa-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)<sub>n</sub>, where n is an integer from 1 to 5, and amino-C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-alkyl, or mixtures of melamines I, and

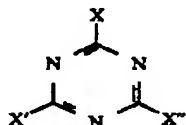
(B) from 0.1 to 10% molar, based on (A) and (B), of unsubstituted phenols or phenols substituted by radicals selected from the group consisting of C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>-alkyl and hydroxy, or of C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkanes substituted by two or three phenol groups, di(hydroxyphenyl)sulfones, or mixtures of said phenols, with formaldehyde or formaldehyde-liberating compounds, the molar ratio of melamine to formaldehyde ranging from 1:1.15 to 1:4.5.

5 Claims, No Drawings

# MODIFIED MELAMINE-FORMALDEHYDE RESINS

The invention relates to condensation polymers which may be obtained by condensation of a mixture containing, as chief components,

- (A) from 90 to 99.9% molar of a mixture substantially consisting of  
 (a) from 30 to 99% molar of melamine and  
 (b) from 1 to 70% molar of a substituted melamine of the general formula I



in which X, X', and X'' are selected from the group consisting of  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NHR}$ , and  $-\text{NRR}'$ , and only one or two of X, X', and X'' denote(s)  $-\text{NH}_2$ , and R and R' are selected from the group consisting of hydroxy- $\text{C}_2$ - $\text{C}_{10}$ -alkyl, hydroxy- $\text{C}_2$ - $\text{C}_4$ -alkyl-(oxa- $\text{C}_2$ - $\text{C}_4$ -alkyl) $_n$ , where n is an integer from 1 to 5, and amino- $\text{C}_2$ - $\text{C}_{12}$ -alkyl, or mixtures of melamines I, and

(B) from 0.1 to 10% molar, based on (A) and (B), of unsubstituted phenols or phenols substituted by radicals selected from the group consisting of  $\text{C}_1$ - $\text{C}_9$ -alkyl and hydroxy, or of  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -alkanes substituted by two or three phenol groups, di(hydroxyphenyl)sulfones, or mixtures of said phenols, with formaldehyde or formaldehyde-liberating compounds, the molar ratio of melamine to formaldehyde ranging from 1:1.15 to 1:4.5.

The invention further relates to a process for the preparation of said condensation polymers, to their use in the manufacture of fibers and foams, and to molded articles made from said condensation polymers.

DE-PS 2,020,481 describes an aminoplastic wood glue composed of melamine or a mixture of melamine and urea, formaldehyde, and from 5 to 20% molar of a phenol.

Further disclosures are made in DE-A 2,915,457, DE-A 2,364,091, EP-A 221,330, and EP-A 408,947 relating to molded articles such as foams and fibers of poly(melamine-co-formaldehyde)s, in which the melamine is wholly or partially replaced by substituted melamines such as hydroxyalkyl-substituted or hydroxyalkyl-oxaalkyl-substituted melamines.

A drawback of the prior melamine-formaldehyde resins is their inadequate resistance to hydrolysis combined with excessive emission of formaldehyde.

It is thus an object of the present invention to provide poly(melamine-co-formaldehyde)s which do not suffer from the above drawbacks when cured.

Accordingly, we have found the condensation polymers defined above.

We have also found a process for the preparation of said condensation polymers, a method of using them for the preparation of fibers and foams, and molded articles made from said polymers.

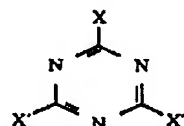
The melamine resins of the invention contain, as constituent monomer (A), from 90 to 99.9% molar of a mixture substantially comprising from 30 to 99% molar and preferably from 50 to 99% molar and more preferably from 85 to 95% molar of melamine and from 1 to

70% molar and preferably from 1 to 50% molar and more preferably from 5 to 15% molar of a substituted melamine I or a mixture of melamines I.

Our melamine resins also contain, as further constituent monomer (B), from 0.1 to 10% molar, based on the total moles of monomers (A) and (B), of a phenol or mixture of phenols.

The condensation polymers of the invention can be prepared by the reaction of components (A) and (B) with formaldehyde or formaldehyde-liberating compounds, the molar ratio of melamine to formaldehyde ranging from 1:1.15 to 1:1.45 and preferably from 1:1.8 to 1:3.0.

Suitable substituted melamines of the general formula



are those in which X, X', and X'' are selected from the group consisting of  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NHR}$ , and  $-\text{NRR}'$ , and only one or two of X, X', and X'' denote(s)  $-\text{NH}_2$ , and R and R' are selected from the group consisting of hydroxy- $\text{C}_2$ - $\text{C}_{10}$ -alkyl, hydroxy- $\text{C}_2$ - $\text{C}_4$ -alkyl-(oxa- $\text{C}_2$ - $\text{C}_4$ -alkyl) $_n$ , where n is an integer from 1 to 5, and amino- $\text{C}_2$ - $\text{C}_{12}$ -alkyl.

The hydroxy- $\text{C}_2$ - $\text{C}_{10}$ -alkyl groups are preferably hydroxy- $\text{C}_2$ - $\text{C}_6$ -alkyl groups such as 2-hydroxyethyl, 3-hydroxy-n-propyl, 2-hydroxyisopropyl, 4-hydroxy-n-butyl, 5-hydroxy-n-pentyl, 6-hydroxy-n-hexyl, and 3-hydroxy-2,2-dimethylpropyl, and more preferably hydroxy- $\text{C}_2$ - $\text{C}_4$ -alkyl groups such as 2-hydroxyethyl, 3-hydroxy-n-propyl, 2-hydroxyisopropyl, and 4-hydroxy-n-butyl, and most preferably 2-hydroxyethyl and 2-hydroxyisopropyl.

The hydroxy- $\text{C}_2$ - $\text{C}_4$ -alkyl-(oxa- $\text{C}_2$ - $\text{C}_4$ -alkyl) $_n$  groups are preferably those in which n is an integer from 1 to 4 and more preferably those in which n is equal to 1 or 2, such as 5-hydroxy-3-oxapentyl, 5-hydroxy-3-oxa-2,5-dimethylpentyl, 5-hydroxy-3-oxa-1,4-dimethylpentyl, 5-hydroxy-3-oxa-1,2,4,5-tetramethylpentyl, and 8-hydroxy-3,6-dioxaoctyl.

The amino- $\text{C}_2$ - $\text{C}_{12}$ -alkyl groups are preferably amino- $\text{C}_2$ - $\text{C}_8$ -alkyl groups such as 2-aminoethyl, 3-aminopropyl, 4-aminobutyl, 5-aminopentyl, 6-aminoheptyl, 7-aminoheptyl, and 8-amino-octyl, and more preferably 2-aminoethyl and 6-aminoheptyl, and most preferably 6-aminoheptyl.

Particularly suitable substituted melamines for use in the present invention are the following compounds: 2-hydroxyethylamino-1,3,5-triazines such as 2-hydroxyethylamino-1,3,5-triazine, 2,4-di(2-hydroxyethylamino)-1,3,5-triazine, 2,4,6-tris(2-hydroxyethylamino)-1,3,5-triazine, 2-hydroxyisopropylamino-1,3,5-triazines such as 2-(2-hydroxyisopropylamino)-1,3,5-triazine, 2,4-di(2-hydroxyisopropylamino)-1,3,5-triazine, 2,4,6-tris(2-hydroxyisopropylamino)-1,3,5-triazine, 5-hydroxy-3-oxapentylamino-1,3,5-triazines such as 2-(5-hydroxy-3-oxapentylamino)-1,3,5-triazine, 2,4-di(5-hydroxy-3-oxapentylamino)-1,3,5-triazine, 2,4,6-tris(5-hydroxy-3-oxapentylamino)-1,3,5-triazine, and 6-aminoheptylamino-1,3,5-triazines such as 2-(6-aminoheptylamino)-1,3,5-triazine, 2,4-di(6-aminohe-

ylamino)-1,3,5-triazine, 2,4,6-tris(6-aminoethylamino)-1,3,5-triazine, or mixtures thereof, for example a mixture of 10% molar of 2-(5-hydroxy-3-oxapentylamino)-1,3,5-triazine, 50% molar of 2,4-di(5-hydroxy-3-oxapentylamino)-1,3,5-triazine, and 40% molar of 2,4,6-tris(5-hydroxy-3-oxapentylamino)-1,3,5-triazine.

Suitable phenols (B) are phenols which contain one or two hydroxy groups, such as unsubstituted phenol or phenols substituted by radicals selected from the group comprising C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>-alkyl and hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkanes which are substituted by two or three phenol groups, and also di(hydroxyphenyl)-sulfones, or mixtures of said phenols.

The preferred phenols are: phenol, 4-methyl phenol, 4-tert-butyl phenol, 4-n-octyl phenol, 4-n-nonyl phenol, catechol, resorcinol, hydroquinone, 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane, 4,4'-dihydroxydiphenylsulfone, and the more preferred compounds are phenol, resorcinol, and 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane.

Formaldehyde is usually used in the form of an aqueous solution having a concentration of, say, from 40 to 50% w/w, or in the form of a compound which liberates formaldehyde during the reaction with (A) and (B), for example an oligomeric or polymeric formaldehyde as solid substance, e.g., paraformaldehyde, 1,3,5-trioxane, and 1,3,5,7-tetroxocane.

For the production of fibers it is advantageous to use from 1 to 50% molar and preferably from 5 to 15% molar and more preferably from 7 to 12% molar of the substituted melamine and from 0.1 to 9.5% molar and preferably from 1 to 5% molar of the aforementioned phenols or mixtures.

For the production of foams it is advantageous to use from 0.5 to 20% molar and preferably from 1 to 10% molar and more preferably from 1.5 to 5% molar of the substituted melamine or mixtures of substituted melamines and from 0.1 to 5% molar and preferably from 1 to 3% molar of the aforementioned phenols or mixtures.

The resins are manufactured by polycondensing melamine, substituted melamine, and phenol together with formaldehyde or a formaldehyde-liberating compound. The reaction can be started with a mixture of all of the necessary components or, alternatively, the components may be brought together portionwise and successively for conversion to precondensates, to which further amounts of melamine, substituted melamine or phenol can be added.

The polycondensation is normally carried out in known manner (cf EP-A 355,760, Houben-Weyl, Vol 14/2, pp 357 et seq).

The reaction is generally carried out at temperatures ranging from 20° to 150° C. and preferably from 40° to 140° C.

The pressure at which the reaction is carried out is not usually critical, but the pressure used is generally between 100 and 500 kPa and is preferably from 100 to 300 kPa.

The reaction can be carried out with or without the use of a solvent. When an aqueous formaldehyde solution is used, it will not be usual to add any further solvent. When the formaldehyde is bound in a solid substance, it will be usual to use water as solvent, the quantity used being normally in the range of from 5% to 40% w/w and preferably from 15% to 24% w/w, based on the total weight of monomers used.

The polycondensation is generally carried out at a pH greater than 7, the preferred range being from 7.5 to 10.0 and in particular from 8 to 10.

In addition, small amounts of conventional additives may be added to the reaction mixture, for example alkali metal sulfites, e.g., sodium disulfite and sodium sulfite, alkali metal formates, e.g., sodium formate, alkali metal citrates, e.g., sodium citrate, phosphates, polyphosphates, urea, dicyandiamide, and cyanamide. Such additives may be added individually or in the form of additive mixtures, either in substance or in the form of aqueous solutions, prior to, during, or after the condensation reaction.

Other modifiers are amines and aminoalcohols such as diethylamine, ethanolamine, diethanolamine, and 2-diethylaminoethanol.

Other additives that can be used include fillers, emulsifiers, and expanding agents.

Examples of suitable fillers are fibrous or powdered inorganic reinforcing agents or fillers, for example glass fibers, metal powders, metal salts, or silicates such as kaolin, talcum, heavy spar, quartz, or chalk, and also pigments and dyes. The emulsifiers used are usually the conventional nonionogenic, anionic, or cationic organic compounds containing long-chain alkyl radicals. When the uncured resins are to be converted to foams, the expanding agent used may be, e.g., pentane.

The polycondensation can be carried out batchwise or continuously in, say, an extruder (cf EP-A 355,760), by conventional methods.

Molded articles are made by curing the condensation polymers of the invention in conventional manner by adding small amounts of acids such as formic acid, sulfuric acid, or ammonium chloride.

Foams can be prepared by expanding an aqueous solution or dispersion which contains the uncured condensation polymer, an emulsifier, an expanding agent, a curing agent, and possibly other conventional additives as described above, and then curing the resulting foam. Such a method is described in detail in DE-A 2,915,457.

Fibers are usually made by spinning the melamine resin of the invention in known manner in a roto-spin machine at room temperature, for example after a curing agent has been added, followed by curing of the resulting fibers in a heated atmosphere; or by spinning the resin in a heated atmosphere to evaporate off the water serving as solvent, after which curing of the spun resin is carried to completion. Such a procedure is described in detail in DE-A 2,364,091.

The condensation polymers of the invention, and particularly the foams and fibers obtained therefrom, are characterized by an improved resistance to hydrolysis and a reduced tendency to emit formaldehyde, as compared with the prior art. The fibers of the invention may be employed as such or in admixture with, say, other natural or synthetic fibers. They may be used for making non-woven, woven or knitted fabrics suitable for use in the manufacture of, say, fire-proof clothing.

#### Examples

After each condensation reaction, there was added to the resulting resinous compound of the invention 2% w/w (based on the total weight) of 35% strength formic acid acting as curing agent. The resulting blend was forced through a roto-spin machine having a spinneret diameter of 500  $\mu$ m, at 30° C. The crude fibers thus obtained were then heated at 230° C. for 1.5 h. The resulting fibers had a diameter of from 5 to 50  $\mu$ m and a length of from 1 to 200 cm.

The viscosities given in the examples were determined using a cone/plate viscosimeter (Epprecht In-

struments + Controls, gauge "D" cone) at a rate of shear of 20s<sup>-1</sup> and at a temperature of 20° C.

The formaldehyde emission was measured using the test method No. 112—1978 of the American Association of Textile Chemists and Colorists (AATCC).

In this test, a carefully weighed amount (ca 1 g) of the product was placed in a glass frit within a closed vessel containing 50 ml of water such that the test sample did not come into direct contact with the water. The test vessels were then heated at a temperature of 49°±1° C. for 20 h. They were then allowed to cool to room temperature over approximately 90 min, after which the samples were removed from the vessels, which were then shaken. From each of the resulting test solutions there was then taken 1 ml, to which 10 ml of an aqueous reagent solution containing 1.5 g of ammonium acetate, 0.03 ml of glacial acetic acid, and 0.02 ml of acetylacetone were added, and the whole was heated in a water bath at 58° C. for 7 min. The solutions obtained had a yellow coloration of an intensity varying with the formaldehyde content and whose absorbance values were measured after cooling (ca 30 min) in a spectrophotometer at 412 nm.

Zero calibration was previously carried out using a blank sample (10 ml of reagent solution plus 1 ml of distilled water).

The formaldehyde content was determined by comparing the absorbance values thus obtained with the absorbance values of standard solutions containing a known amount of formaldehyde, the latter values having been determined by the same method and then plotted to form a calibration curve.

The resistance to hydrolysis was tested by refluxing a mixture of about 3 g of fibers in 1 l of water for 24 h. The fibers were then dried to constant weight at 90° C. in a drying cabinet.

#### EXAMPLE 1

(a) Melamine resin containing no phenol (Comparative Example)

1,262.8 g (10.01 moles) of melamine, 456.5 g of an 80% strength aqueous solution of an isomer mixture comprising 10% molar of 5-hydroxy-3-oxapentylamino-1,3,5-triazine, 50% molar of di(5-hydroxy-3-oxapentylamino)-1,3,5-triazine, and 40% molar of tris(5-hydroxy-3-oxapentylamino)-1,3,5-triazine (HOM) (1.11 moles), 86.6 g of dicyanamide, and 70.0 g of sodium disulfite were mixed with 553.1 g of paraformaldehyde, 5.0 g of 2-diethylaminoethanol, and 896.3 g of a 40% strength aqueous formaldehyde solution, and the resulting mixture was continuously condensed in an extruder (Werner & Pfleiderer, ZHS 130) at a temperature of 120° C. to obtain a viscosity of 500 Pa.s. The values found for formaldehyde emission and loss of weight were as follows:

formaldehyde emission 2.500 ppm

weight loss due to hydrolysis 60% w/w

(b) Melamine resin containing 5.0% w/w of phenol

1,286.5 g (10.20 moles) of melamine, 486 g of an 80% strength aqueous solution of HOM (1.18 moles), 93.8 g of dicyandiamide, 75.3 g of sodium disulfite, and 56.5 g (0.60 mole) of phenol were mixed with 600.4 g of paraformaldehyde, 5.3 g of 2-diethylaminoethanol, and 967.2 g of a 40%-strength aqueous formaldehyde solution. The reaction mixture was then refluxed until its viscosity was 500 Pa.s. The values obtained for formaldehyde emission and loss of weight were as follows:

formaldehyde emission 1.700 ppm

weight loss due to hydrolysis 30% w/w

#### EXAMPLE 2

(a) Melamine resin containing no phenol (Comparative Test)

1,362.2 g (10.81 moles) of melamine, 486.0 g of an 80% strength aqueous solution of HOM (1.18 moles), 93.8 g of dicyandiamide, and 37.7 g of sodium disulfite were mixed with 603.4 g of paraformaldehyde, 5.3 g of 2-diethylaminoethanol, and 956.0 g of a 40% strength aqueous formaldehyde solution. The reaction mixture was then refluxed until its viscosity was 500 Pa.s. The values obtained for formaldehyde emission and loss of weight were as follows:

formaldehyde emission 2.380 ppm

weight loss due to hydrolysis 56% w/w

(b) Melamine resin containing 10% molar of phenol

1,292.8 g (10.26 moles) of melamine, 407.4 g of an 80% strength aqueous solution of HOM (0.99 mole), 98.0 g of dicyandiamide, 35.8 g of sodium disulfite, and 107.3 g (1.14 moles) of phenol were mixed with 554.5 g of paraformaldehyde, 5.0 g of 2-diethylaminoethanol, and 956.5 g of a 40%-strength aqueous formaldehyde solution. The reaction mixture was then refluxed until its viscosity was 500 Pa.s. The values obtained for formaldehyde emission and loss of weight were as follows:

formaldehyde emission 1.160 ppm

weight loss due to hydrolysis 28% w/w

#### EXAMPLE 3

(a) Melamine resin containing no phenol (Comparative Test)

1,769 g (14.03 moles) of melamine and 618 g of an 80% strength aqueous solution of HOM (1.50 moles) were mixed with 557.7 g of paraformaldehyde, 6.9 g of 2-diethylaminoethanol, and 1,063 g of a 40% strength aqueous formaldehyde solution. The reaction mixture was then refluxed until its viscosity was 500 Pa.s. The values obtained for formaldehyde emission and loss of weight were as follows:

formaldehyde emission 675 ppm

weight loss due to hydrolysis 14% w/w

(b) Melamine resin containing 3% molar of phenol

1,791.7 g (14.22 moles) of melamine, 626.1 g of an 80% strength aqueous solution of HOM (1.52 moles), and 44.6 g (0.47 mole) of phenol were mixed with 557.9 g of paraformaldehyde, 7.0 g of 2-diethylaminoethanol, and 1,093.9 g of a 40% strength aqueous formaldehyde solution. The reaction mixture was then refluxed until its viscosity was 500 Pa.s. The values obtained for formaldehyde emission and loss of weight were as follows:

formaldehyde emission 430 ppm

weight loss due to hydrolysis 10% w/w

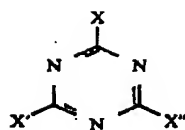
We claim:

1. A condensation polymer, obtained by condensation of a mixture containing,

(A) from 90 to 99.9% molar of a mixture consisting essentially of

(a) from 30 to 99% molar of melamine and

(b) from 1 to 70% molar of a substituted melamine of the formula I



in which x, x', and x'' are selected from the group consisting of —NH<sub>2</sub>, —NHR, and —NRR', and only one or two of x, x', and x'' denote(s) —NH<sub>2</sub>, and R and R' are selected from the group consisting of hydroxy-C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-alkyl, hydroxy-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl-(oxa-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)<sub>n</sub>, where n is an integer from 1 to 5, and amino-C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-alkyl, or mixtures of melamines 1, and

(B) from 0.1 to 10% molar, based on (A) and (B), of unsubstituted phenols or phenols substituted by radicals selected from the group consisting of C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>-alkyl and hydroxy, or of C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkanes

substituted by two or three phenol groups, di(hydroxyphenyl)sulfones, or mixtures of said phenols, with formaldehyde or formaldehyde-liberating compounds, the molar ratio of melamine to formaldehyde ranging from 1:1.15 to 1:4.5.

2. A condensation polymer as defined in claim 1, wherein the phenol used is one selected from the group consisting of phenol, 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane, and resorcinol.

3. A process for the preparation of a condensation polymer as defined in claim 1, wherein the components (A) and (B) are condensed with formaldehyde or formaldehyde-liberating compounds at a temperature of from 20° to 150° C. and a pressure of from 100 to 500 kPa.

4. The process of claim 3, wherein the condensation is carried out in an aqueous solution.

5. A condensation polymer of claim 1, wherein at least one X, X', or X'' is a radical of the group consisting of 2-hydroxyethylamino; 2-hydroxyisopropylamino; 3-hydroxy-3-oxapentylamino; and 6-amino-hexylamino.

\* \* \* \* \*

25

30

35

40

45

50

55

60

65

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**